

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

10/009507

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 01 SEP 2000

WIPO PCT

**Bescheinigung**

EP 00/06092

Die Anmelderin Consortium für elektrochemische Industrie GmbH in  
München/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches  
aus den Hauptkomponenten Essigsäure und Ameisensäure"

EJP

am 22. Juli 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 07 C 51/44 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 29. Mai 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt****Der Präsident**

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 34 410.8

Dzierzon

**Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure und Ameisensäure**

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Reaktionsgemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure und Ameisensäure.

Bei der Herstellung von Essigsäure durch katalytische  
10 Oxidationsreaktionen von gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise der Gasphasenoxidation von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen, fallen Produktströme an, die als Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure und Wasser in unterschiedlichen Zusammensetzungen enthalten.

15 Zur weiteren Aufarbeitung müssen diese Produktströme in ihre Einzelkomponenten getrennt werden. Eine destillative Trennung eines ternären Säuer-Wasser-Gemisches aus Essigsäure, Ameisensäure und Wasser in seine Reinkomponenten bereitet  
20 beispielsweise erhebliche Probleme, da das System neben dem binären Wasser-Ameisensäure-Maximumazeotrop zusätzlich ein ternäres Wasser-Ameisensäure-Essigsäure-Sattelazeotrop enthält.

Enthält ein derartiges Gemisch eine hohe Wasserkonzentration, so ergibt sich bei der destillativen Trennung ein enormer zusätzlicher Energiebedarf, da das gesamte Wasser als niedrigstsiedende Komponente über den Kopf einer Kolonne destilliert werden muß.

30 Hunsmann und Simmrock (Chemie-Ing.-Tech., 38, 1966) empfehlen zur Trennung von wäßrigen Gemischen mit einem Essigsäuregehalt von größer 60 Gew.-% und einem Ameisensäuregehalt von 5 Gew.-% die Anwendung der Azeotropdestillation zur Erleichterung der Trennung und zur Reduzierung der dabei benötigten Energie. Als  
35 Azeotropschleppmittel für die Entwässerung wird Ethyl-n-Butylether vorgeschlagen. Das Azeotrop aus Wasser und Schleppmittel siedet bei ca. 91°C und enthält etwa 10 Gew.-%

Wasser. Das Schleppmittel Ethyl-n-Butylether bildet dabei kein Azeotrop mit Ameisensäure und Essigsäure.

In DE-A 1204214 wird zur Abtrennung von Ameisensäure die 5 Azeotroprektifikation mit n-Butylchlorid als Schleppmittel empfohlen. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Verwendung von chlorierten Kohlenwasserstoffen als Schleppmittel.

Aus US-A 5633402 ist ein Verfahren zur Trennung von binären 10 Gemischen aus Ameisensäure und Essigsäure mittels Azeotropdestillation bekannt. Als Schleppmittel für die Ameisensäure wird dabei Methylformat verwendet. Eine Abtrennung von Wasser wird in diesem Verfahren nicht beschrieben.

15 Aus DE-A 4426132, EP-A 0635474, DE-A 19610356 (US-A 5662780), sind verschiedene Verfahren zur Reinigung und zur Entwässerung von Essigsäure mittels Azeotropen mit unterschiedlichen Schleppmitteln bekannt. Keines dieser Verfahren beschreibt jedoch die Entwässerung eines Gemisches aus Essigsäure und 20 Ameisensäure.

Aus US-A 5173156, US-A 5006205, US-A 4877490 und US-A 4935100 sind Verfahren zur Entwässerung von Ameisensäure mittels Extraktivrektifikation bekannt. Dabei werden als Schleppmittel beispielsweise Cyclohexanon, Oxalsäure, Decansäure und Methylsalicylat genannt.

EP-A 156309 (CA-A 1238919) und EP-A 12321 (US-A 4262140) beschreiben die Entwässerung von Ameisensäure über 30 Extraktivrektifikation mit Carboxamiden als Hilfsstoffe. Keines dieser Verfahren beschreibt jedoch die Entwässerung eines Gemisches aus Essigsäure und Ameisensäure.

Aus dem "Process Economics Program" Report No. 37A (1973) des 35 Stanford Research Institute ist ein Verfahren zur Trennung eines wäßrigen Gemisches aus etwa 42 Gew.-% Essigsäure und 2 Gew.-% Ameisensäure bekannt. Das wäßrige Gemisch wird dabei durch Gegenstromextraktion mit Diisopropylether

aufkonzentriert. In der Entwässerungs- und Lösungsmittelrückgewinnungskolonne wird das Wasser als Azeotrop aus Wasser und Diisopropylether über Kopf abdestilliert. Das Sumpfprodukt, ein Gemisch aus Essigsäure und Ameisensäure mit ca. 0,12% Gew.-% Wasser wird durch Azeotroporektifikation weiter aufgetrennt. Als Schleppmittel für die Ameisensäure wird Benzol verwendet. Von großem Nachteil an diesem Verfahren ist die geringe Qualität der abgetrennten Ameisensäure, die noch ca. 1 Gew.-% Essigsäure, ca. 2 Gew.-% Wasser und ca. 7 Gew.-% Benzol enthält. Die Verwendung von Benzol in diesem Verfahren und der Restgehalt an Benzol in der Ameisensäure machen dieses Verfahren jedoch unattraktiv.

Alle im Stand der Technik bekannten Verfahren sind entweder nur dazu geeignet binäre Mischungen wie Essigsäure/Wasser, Ameisensäure/Wasser, und Essigsäure/Ameisensäure zufriedenstellend zu trennen, oder nur für wässrige Säuregemische wirtschaftlich anwendbar, in denen eine hohe Konzentration an Säure (> 60% Gew.-%) vorliegt. Weiterhin sind einige der bekannten Verfahren durch Ihren Einsatz von Benzol oder chlorierten Kohlenwasserstoffen nach heutigen Sicherheits- und Umweltgesichtspunkten nicht mehr akzeptabel.

Es bestand daher die Aufgabe ein Verfahren zur Trennung eines ternären, wässrigen Gemisches aus Säuren in seine Reinkomponenten bereitzustellen, daß die im Stand der Technik genannten Nachteile nicht besitzt.

Es wurde nun gefunden, daß die Trennung und Reinigung eines Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure, Wasser und Hochsiedern (im weiteren Rohsäure genannt) besonders gut durchführbar ist, wenn in einem ersten Schritt mittels eines Lösungsmittels in einem Kreisverfahren extrahiert wird und anschließend der Extraktstrom, überwiegend bestehend aus Lösungsmittel, Essigsäure, Ameisensäure, Hochsiedern und Wasser, in einer Folge von Destillationsschritten in die Bestandteile Lösungsmittel, das zur Extraktion zurückgeführt wird, Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und Hochsieder

aufgetrennt wird, und der Raffinatstrom in einem weiteren Destillationsschritt mittels einer Lösungsmittelstripperkolonne vom Lösungsmittel befreit wird.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure und Schwersiedern durch Extraktion, mittels eines Lösungsmittels in einem Kreisverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß der Raffinatstrom mit einem Großteil des  
10 Wassers einer Lösungsmittelstripperkolonne (11) zur Auskreisung des Wassers zugeführt wird und der Extraktstrom in eine Lösungsmitteldestillationskolonne (8) geleitet wird, aus der in einem ersten Schritt über Kopf eine Mischung (A), bestehend aus Wasser und Lösungsmittel, über den Sumpf eine Mischung (B)  
15 bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Hochsiedern abgetrennt wird, die Mischung (B) nach Abtrennung der Ameisensäure in Kolonne (29) anschließend in einer Essigssäuredestillationskolonne in reine Essigsäure und Hochsieder aufgetrennt wird, und die Mischung (A) einem  
20 Phasentrenner (25) zugeführt wird, wobei die entstehende wäßrige Phase mit Restanteilen an Lösungsmittel der Lösungsmittelstripperkolonne (11), und die organische Phase dem Extraktor (7) zurückgeführt wird.

In der ersten Stufe (Extraktion) des erfindungsgemäßen Verfahrens (Fig. 1) wird die eingesetzte Rohsäure, bestehend aus wechselnden Anteilen von Essigsäure, Ameisensäure, Wasser und Schwersiedern einem Extraktor (7) zugeführt und mit einem Lösungsmittel kontaktiert. Der Extraktor (7) kann dabei  
30 einstufig oder bevorzugt mehrstufig aufgebaut sein. Der Lösungsmittelstrom kann in diesem Verfahren in Richtung des Stroms der Rohsäure gerichtet sein oder bevorzugt im Gegenstrom zur Rohsäure ausgelegt sein. Als Lösungsmittel können dabei Ether, Ester, Ketone, Alkohole, bevorzugt Ether und Ester mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt  
35 Methyltertiärbutylether, Diisopropylether, Ethylbutylether, Ethylacetat und Isopropylacetat, in einem Mischungsverhältnis zur Rohsäure (Volumen/Volumen) zwischen dem 0,5 bis 20-fachen,

bevorzugt 1 bis 5-fachen, besonders bevorzugt 1,5 bis 3,5-fachen verwendet werden.

Das aus dem Extraktor (7) erhaltene Raffinat wird über Leitung (15), der Lösungsmittelstripperkolonne (11) zugeführt, wo über den Sumpf reines Wasser entnommen wird. Das Kopfprodukt der Lösungsmittelstripperkolonne wird einem Phasentrenner (9) zugeführt. Die dort anfallende wässrige Phase geht über Leitung (10) in den Kopf der Lösungsmittelstripperkolonne (11) zurück, die anfallende organische Phase wird über Leitung (14) dem Extraktor (7) zurückgeführt.

Das aus dem Extraktor (7) abgezogene Extrakt, enthaltend wechselnde Anteile an Lösungsmittel, Essigsäure, Ameisensäure, Wasser und Schwefelsäure wird vom Extraktor in eine Lösungsmitteldestillationskolonne (8) eingeleitet.

Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) kann unter Normaldruck, bevorzugt unter erhöhtem Druck betrieben werden.

Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) wird dabei vorzugsweise unter einem Druck von  $1 \cdot 10^5$  bis  $50 \cdot 10^5$  Pa, bevorzugt  $1 \cdot 10^5$  bis  $25 \cdot 10^5$ , besonders bevorzugt  $1 \cdot 10^5$  bis  $5 \cdot 10^5$  Pa betrieben.

In dieser Kolonne wird das Extrakt durch Destillation in zwei Teilströme aufgeteilt. Ein Teilstrom (Mischung (A)), bestehend aus einem Gemisch aus Lösungsmittel und Wasser wird dabei über Kopf der Kolonne entnommen und einem Phasentrenner (25) zugeführt. Die wässrige Phase mit Restanteilen an Lösungsmittel wird über Leitung (26) abgetrennt, und der Lösungsmittelstripperkolonne (11), bevorzugt an der Einspeisestelle des Raffinats, zugeführt. Die organische Phase wird über Leitung (27) entnommen und dem Extraktor (7) zurückgeführt.

Der zweite aus Kolonne (8) erhaltene Teilstrom (Mischung (B)), bestehend aus den Komponenten Essigsäure, Ameisensäure und Hochsiedern, wird aus der Lösungsmitteldestillationskolonne (8)

- über den Sumpf abgezogen und einer zwischengeschalteten Destillationskolonne (29) eingeleitet. Die Kolonne (29) wird ebenfalls unter normalem Druck, vorzugsweise unter erhöhtem Druck bei  $1 \cdot 10^5$  bis  $50 \cdot 10^5$  Pa, bevorzugt  $1 \cdot 10^5$  bis  $25 \cdot 10^5$  Pa, 5 besonders bevorzugt  $1 \cdot 10^5$  bis  $5 \cdot 10^5$  Pa betrieben. Aus dieser Kolonne (29) wird über Kopf die reine Ameisensäure über Leitung (19) entnommen. Über den Sumpf wird ein ameisensäurefreies Gemisch aus Essigsäure und Hochsiedern entnommen und über Leitung (31) einer Essigsäuredestillationskolonne (5) 10 zugeführt, in der die Auftrennung des Reststroms in reine Essigsäure und Schwersiedern erfolgt. Die Essigsäure wird am Kopf über Leitung (17) abgezogen und die Schwersieder werden am Kolonnensumpf über Leitung (18) abgetrennt.
- 15 In einer besonderen Ausführungsform (Fig. 2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) so betrieben, daß aus dem Sumpf über Leitung (28) ein Teil des Wassers mitgeschleppt wird und zusammen mit der Essigsäure, der Ameisensäure und den 20 Schwersiedern in die zwischengeschaltete Destillationskolonne (29) überführt wird. In diesem Fall wird aus der Destillationskolonne (29) über einen zusätzlichen Seitenabzug das Wasser mit geringen Anteilen an Essigsäure und Ameisensäure über Leitung (35) abgezogen und verworfen oder über Leitung (35) zum Rohsäureeingang (6) oder eine andere Stelle des Extraktors (7) zurückgeführt.

Bei dieser Ausführungsform wird die Trennaufgabe in der Lösungsmittelkolonne (8) gegenüber dem in Fig. 1 aufgezeigten 30 Verfahren durch das Mitschleppen von Wasser wesentlich vereinfacht. Weiterhin wird durch den zusätzlichen Seitenabzug an der Ameisensäuredestillationskolonne (29) auch die Trennung in reine Ameisensäure und das Sumpfprodukt, enthaltend Essigsäure und Schwersieder, vereinfacht.

35

In einer weiteren Ausführungsform (Fig. 3) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zur Erleichterung der Trennung ebenfalls so betrieben, daß der am

Sumpf über Leitung (28) abgetrennte Teilstrom (Mischung (B)) noch geringe Mengen an Wasser enthält.

Dieses Sumpfprodukt, bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Wasserresten wird in einer zwischengeschalteten

5 Destillationskolonne (29) in ein ameisensäurefreies Sumpfprodukt, enthaltend Essigsäure und Schwefelsäure und in ein gemischtes Kopfprodukt enthaltend Ameisensäure, Wasser und geringe Mengen Essigsäure aufgetrennt.

10 Das Kopfprodukt der Destillationskolonne (29), enthaltend Ameisensäure, Wasser und geringe Mengen an Essigsäure, wird anschließend über Leitung (19) der Ameisensäure-reindestillationskolonne (33) zugeführt. Diese Kolonne (33) wird dabei mit einem niedrigerem Druck betrieben als die

15 zwischengeschaltete Destillationskolonne (29). Die Druckdifferenz zwischen Kolonne (33) und Kolonne (29) beträgt dabei  $0,1 \cdot 10^5$  Pa bis  $25 \cdot 10^5$  Pa, bevorzugt  $0,5 \cdot 10^5$  Pa bis  $5 \cdot 10^5$  Pa. In der Ameisensäure-reindestillationskolonne (33) wird der Produktstrom in reine Ameisensäure über Leitung (34) als

20 Kopfprodukt und ein gemischtes Sumpfprodukt enthaltend, Essigsäure, Ameisensäure und Wasser aufgetrennt. Dieses Sumpfprodukt wird über Leitung (32) zum Extraktstrom oder eine andere Einspeisestelle der Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zurückgeführt.

Der Raffinatstrom (15) aus dem Extraktor (7) und die wäßrige Phase (26) aus dem Phasentrenngefäß (25) werden der Lösungsmittelstripperkolonne (11) zugeführt. Am Sumpf dieser Kolonne wird über Leitung (13) reines Wasser abgezogen. Das

30 Kopfprodukt dieser Kolonne wird dem Phasentrenner (9) zugeführt. Die dort anfallende organische Phase wird dem Extraktors (7) zurückgeführt, die wäßrige Phase wird über Leitung (10) in den Kopf der Stripperkolonne (11) eingespeist.

35 Von großem Vorteil bei dieser Verfahrensausführung ist es, daß durch die zusätzliche Ameisensäuredestillation (33) unter geringerem Druck als in der Trennkolonne (29) die Anforderungen an die Trennschärfe der Trennkolonne (29) deutlich geringer

sind. Es ergibt sich dadurch eine deutliche Energieeinsparung bei stark verbesserter Ameisensäurerereinheit gegenüber vergleichbaren Verfahren.

- Weiterhin kann die Kondensationswärme der Destillationskolonne 5 (29) im Sinne eines Wärmeverbunds zur Beheizung der Ameisendestillationskolonne (33) und der Lösungsmittelkolonne (11) verwendet werden. Die Reaktionswärme der diesen Trennverfahren vorgeschalteten Reaktionen, beispielsweise einer katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, kann 10 ebenfalls zur Beheizung der Lösungsmitteldastillationskolonne (8), der Destillationskolonne (29), der Ameisendestillationskolonne (33) und der Essigsäuredestillationskolonne (5) verwendet werden.
- 15 In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Bezug auf die Abbildungen näher erläutert:

Beispiel 1:

In einer Vorrichtung nach Ausführungsform Fig. 3 wurde dem 20 Extraktor (7) (Gegenstromextraktionskolonne mit stationärer Edelstahlp packung, organische Phase dispergiert) über Leitung (6) ein Rohsäurestrom bestehend aus 12,9 kg/h Essigsäure, 2,6 kg/h Ameisensäure, 48,4 kg/h Wasser und 0,8 kg/h Hochsieder zugeführt. Über Leitung (27) und Leitung (14) wurde dem Extraktor (7) in stationären Zustand ein Lösungsmittelrückstrom enthaltend 135,4 kg/h Methyltertiärbutylether (MTBE), 4,0 kg/h Wasser, 0,5 kg/h Essigsäure und 0,2 kg/h Ameisensäure zugeführt. Der den Extraktor (7) verlassende Extraktstrom setzte sich aus 133,9 kg/h MTBE, 13,1 kg/h Essigsäure, 8,1 kg/h 30 Wasser, 2,6 kg/h Ameisensäure und 0,1 kg/h Hochsieder zusammen.

Der den Extraktor (7) über Leitung (15) verlassende Raffinatstrom setzte sich aus 44,7 kg/h Wasser, 1,5 kg/h MTBE, 0,4 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 0,7 kg/h Hochsieder zusammen.

35

Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) und die Destillationskolonne (29) wurden bei einem Druck von  $2,75 \cdot 10^5$  Pa betrieben. Die Ameisensäurerereinkolonne (33) und

Essigsäurereinkolonne (5) wurden bei einem Druck von  $1 \cdot 10^5$  Pa betrieben.

Am Sumpf der Lösungsmittelkolonne (8) wurde über Leitung (28) 5 bei einer Temperatur von  $147^{\circ}\text{C}$  ein Strom, bestehend aus 13,4 kg/h Essigsäure, 3,7 kg/h Ameisensäure, 0,2 kg/h Wasser und 0,1 kg/h Hochsieder abgeführt. Aus dem Phasentrenner (25), der über Leitung (24) mit Kopf der Kolonne (8) verbunden war, wurde eine organische Phase über Leitung (27), enthaltend 133,8 kg/h MTBE, 10 0,5 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 4,1 kg/h Wasser zum Lösungsmitteleingang des Extraktors (7) zurückgeführt. Der Abstrom der wässriger Phase über Leitung (26) setzte sich aus 0,03 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure, 4,1 kg/h Wasser und 0,1 kg/h MTBE zusammen.

15

Am Sumpf der Destillationskolonne (29) wurde bei einer Temperatur von  $154,1^{\circ}\text{C}$  ein Strom enthaltend 12,6 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Hochsieder über Leitung (31) entnommen. Am Sumpf der Essigsäurereinkolonne (5) wurde bei einer 20 Temperatur von  $143,6^{\circ}\text{C}$  über Leitung (18) ein Strom enthaltend 0,06 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Hochsieder entnommen.

Der Abstrom aus dem Kopf der Ameisensäurereinkolonne (33) über Leitung (34) betrug 2,4 kg/h Ameisensäure. Über Leitung (32) wurden aus dem Sumpf der Ameisensäurereinkolonne (33) bei einer Temperatur von  $106,2^{\circ}\text{C}$  ein Strom bestehend aus 0,8 kg/h Essigsäure, 1,3 kg/h Ameisensäure und 0,2 kg/h Wasser zum Eingang der Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zurückgeführt.

30

Der Wasserabstrom über Leitung (13) aus dem Sumpf der Lösungsmittelstripperkolonne (11) enthielt 48,4 kg/h Wasser, 0,4 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 0,7 kg/h Hochsieder. Der Rückstrom an organischer Phase über Leitung 35 (14) aus dem Phasentrenngefäß (9) des Lösungsmittelstrippers (11) zum Lösungsmitteleingang des Extraktors (7) setzte sich aus 1,6 kg/h MTBE, 0,01 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure und 0,05 kg/h Wasser zusammen.

Um die Rohsäuremischung in 2,4 kg/h an 99,9 Gew.-%iger Ameisensäure, 12,5 kg/h an 99,9 Gew.-%iger Essigsäure und 49,6 kg/h an 97,5 Gew.-%igem Wasser aufzutrennen wurde ohne

- 5 Feedvorwärmung vor den Destillationskolonnen folgender Energieeinsatz benötigt:

Sumpfheizung Lösungsmitteldestillationskolonne (8) : 20,5 kW

Sumpfheizung Trennkolonne (29) : 10 kW

Sumpfheizung Ameisensäurereinkolonie (33) : 5 kW

- 10 Sumpfheizung Essigsäurereinkolonie (5) : 3,4 kW

Sumpfheizung Lösungsmittelstrippekolonne (11) : 4 kW

Die Summe von 43 kW entspricht 2,87 kW pro kg Säure

Beispiel 2:

- 15 In einer Vorrichtung nach Ausführungsform Fig. 3 wurde dem Extraktor (7) (Gegenstromextraktionskolonne mit stationärer Edelstahlpakung, organische Phase dispergiert) über Leitung (6) ein Rohsäurestrom enthaltend 12,9 kg/h Essigsäure, 2,6 kg/h Ameisensäure, 48,4 kg/h Wasser und 0,8 kg/h Hochsieder

- 20 zugeführt. Über Leitung (27) und Leitung (14) wurde dem Extraktor (7) ein Lösungsmittellückstrom enthaltend 135,4 kg/h Methyltertiärbutylether (MTBE), 4,0 kg/h Wasser, 0,5 kg/h Essigsäure und 0,2 kg/h Ameisensäure zugeführt. Der den Extraktor (7) verlassende Extraktstrom setzte sich aus 133,9 kg/h MTBE, 13,1 kg/h Essigsäure, 8,1 kg/h Wasser, 2,6 kg/h Ameisensäure und 0,1 kg/h Hochsiedern zusammen. Der den Extraktor (7) verlassende Raffinatstrom über Leitung (15) setzte sich aus 44,6 kg/h Wasser, 1,5 kg/h MTBE, 0,4 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 0,7 kg/h Hochsiedern

- 30 zusammen.

- Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) und die Destillationskolonne (29) wurden bei einem Druck von  $1,0 \cdot 10^5$  Pa betrieben. Die Ameisensäurereinkolonie (33) wurde bei einem 35 Druck von  $0,25 \cdot 10^5$  Pa betrieben. Die Essigsäurereinkolonie (5) wurden bei einem Druck von  $1 \cdot 10^5$  Pa betrieben.

Am Sumpf der Lösungsmittelkolonne (8) wurde bei einer Temperatur von 110°C, über Leitung (28) ein Strom, enthaltend 13,4 kg/h Essigsäure, 3,7 kg/h Ameisensäure, 0,2 kg/h Wasser und 0,1 kg/h Hochsieder abgeführt ... Aus dem Phasentrenner (25),  
5 der über Leitung (24) mit dem Kopf der Kolonne (8) verbunden war, wurde über Leitung (27) eine organische Phase, enthaltend 133,8 kg/h MTBE, 0,5 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 4,0 kg/h Wasser zum Lösungsmitteleingang des Extraktors (7) zurückgeführt. Der Abstrom wäßriger Phase über Leitung (26)  
10 setzte sich aus 0,03 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure, 4,0 kg/h Wasser und 0,1 kg/h MTBE zusammen.

Am Sumpf der Destillationskolonne (29) wurde bei einer Temperatur von 117,8 °C über Leitung (31) ein Strom, bestehend 15 aus 12,6 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Hochsieder entnommen. Am Sumpf der Essigsäurerereinkolonne (5) wurde über Leitung (18) bei einer Temperatur von 143,6 °C ein Strom, bestehend aus 0,1 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Hochsieder entnommen.

20 Der Abstrom aus dem Kopf der Ameisensäurerereinkolonne (33) über Leitung (34) betrug 2,4 kg/h Ameisensäure. Über Leitung (32) wurden aus dem Sumpf der Ameisensäurerereinkolonne (33) bei einer Temperatur von 68,6 °C ein Strom, bestehend aus 0,8 kg/h Essigsäure, 1,3 kg/h Ameisensäure und 0,2 kg/h Wasser zum Eingang der Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zurückgeführt.

Der Wasserabstrom über Leitung (13) aus dem Sumpf der Lösungsmittelstripperkolonne (11) enthielt 48,4 kg/h Wasser,  
30 0,4 kg/h Essigsäure, 0,2 kg/h Ameisensäure und 0,7 kg/h Hochsieder... Der Rückstrom an organischer Phase über Leitung (14) aus dem Phasentrenngefäß (9) des Lösungsmittelstrikppers (11) zum Lösungsmitteleingang des Extraktors (7) setzte sich aus 1,6 kg/h MTBE, 0,01 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure  
35 und 0,01 kg/h Wasser zusammen.

Um die Rohsäuremischung in 2,4 kg/h an 99,9 Gew.-%iger Ameisensäure, 12,5 kg/h an 99,9 Gew.-%iger Essigsäure und 49,6

kg/h an 97,5 Gew-%igem Wasser aufzutrennen wurde ohne Feedvorwärmung vor den Destillationskolonnen folgender Energieeinsatz benötigt:

Sumpfheizung Lösungsmitteldestillationskolonne (8): 30 kW

5 Sumpfheizung Trennkolonne (29): 18 kW

Sumpfheizung Ameisensäurereinkolonie (33): 3 kW

Sumpfheizung Essigsäurereinkolonie (5): 5 kW

Sumpfheizung Lösungsmittelstrippekolonne (11): 4,5 kW

Die Summe von 60,5 kW entspricht 4,05 kW pro kg Säure

10

Beispiel 3:

In einer Vorrichtung nach Ausführungsform Fig. 2 wurde dem Extraktor (7) (Gegenstromextraktionskolonne mit stationärer Edelstahlpackung, organische Phase dispergiert) über Leitung

15 (6) ein Rohsäurestrom, bestehend aus 12,8 kg/h Essigsäure, 2,5 kg/h Ameisensäure, 48,6 kg/h Wasser und 0,8 kg/h Hochsieder zugeführt. Über Leitung (27) und Leitung (14) wurde dem

Extraktor (7) ein Lösungsmittelrückstrom, bestehend aus 179,7 kg/h Methyltertiärbutylether (MTBE), 1,9 kg/h Wasser, 0,4 kg/h

20 Essigsäure und 0,1 kg/h Ameisensäure zugeführt. Der den Extraktor (7) verlassende Extraktstrom setzte sich aus 178,3 kg/h MTBE, 13,1 kg/h Essigsäure, 9,8 kg/h Wasser, 2,6 kg/h Ameisensäure und 0,2 kg/h Hochsieder zusammen. Der den

Extraktor (7) verlassende Raffinatstrom über Leitung (15) setzte sich aus 40,7 kg/h Wasser, 1,3 kg/h MTBE, 0,2 kg/h Essigsäure, 0,1 kg/h Ameisensäure und 0,6 kg/h Hochsieder zusammen.

Die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) und die

30 Destillationskolonne (29) wurden bei einem Druck von  $2,75 \cdot 10^5$  Pa betrieben. Die Essigsäurereinkolonie (5) wurde bei einem Druck von  $1 \cdot 10^5$  Pa betrieben.

Am Sumpf der Lösungsmittelkolonne (8) wurde über Leitung (28)

35 bei einer Temperatur von 148,7°C ein Strom, enthaltend 12,6 kg/h Essigsäure, 2,4 kg/h Ameisensäure, 0,1 kg/h Wasser und 0,2 kg/h Hochsieder abgeführt. Der über Kopf durch Leitung (24) abgetrennte Teilstrom wurde dem Phasentrenner (25) zugeführt

und dort aufgetrennt. Die erhaltene organische Phase, bestehend aus 177,9 kg/h MTBE, 0,4 kg/h Essigsäure, 0,1 kg/h Ameisensäure und 1,8 kg/h Wasser wurde über Leitung (27) in den Extraktor (7) zurückgeführt. Der Abstrom an wässriger Phase über Leitung 5 (26) setzte sich aus 0,03 kg/h Essigsäure, 0,02 kg/h Ameisensäure, 7,8 kg/h Wasser und 0,4 kg/h MTBE zusammen.

Am Sumpf der Destillationskolonne (29) wurde über Leitung (31) bei einer Temperatur von 154,2 °C ein Strom, bestehend aus 12,5 10 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure und 0,1 kg/h Hochsieder entnommen. Am Sumpf der Essigsäurereinkolonnen (5) wurde über Leitung (18) bei einer Temperatur von 150 °C ein Strom aus 0,04 kg/h Essigsäure und 0,1 kg/h Hochsiedern entnommen.

15 Der Abstrom aus dem Kopf der Destillationskolonne (29) über Leitung (19) enthielt 0,01 kg/h Essigsäure, 2,4 kg/h Ameisensäure und 0,01 kg/h Wasser. Über Leitung (35) wurden aus der Kolonne (29) ein Seitenabzugsstrom, enthaltend 0,05 kg/h Essigsäure, 0,8 kg/h Ameisensäure und 0,1 kg/h Wasser 20 entnommen.

Der Wasserabstrom über Leitung (13) aus dem Sumpf der Lösungsmittelstripperkolonne (11) enthielt 48,5 kg/h Wasser, 0,3 kg/h Essigsäure, 0,08 kg/h Ameisensäure und 0,6 kg/h Hochsieder. Der Rückstrom an organischer Phase zum Extraktor über Leitung (14) aus dem Phasentrenngefäß (9) des Lösungsmittelstripers (11) setzte sich aus 1,7 kg/h MTBE, 0,01 kg/h Essigsäure, 0,01 kg/h Ameisensäure und 0,05 kg/h Wasser zusammen.

30 Um die Rohsäuremischung in 1,6 kg/h an 98,6 Gew.-%iger Ameisensäure, 12,5 kg/h an 99,99 Gew.-%iger Essigsäure und 49,4 kg/h an 98,1 Gew.-%igem Wasser aufzutrennen wurde ohne Feedvorwärmung vor den Destillationskolonnen folgender 35 Energieeinsatz benötigt:  
Sumpfheizung Lösungsmitteldestillationskolonne (8): 22,5 kW  
Sumpfheizung Trennkolonne (29): 10 kW  
Sumpfheizung Essigsäurereinkolonne (5): 4 kW

Sumpfheizung Lösungsmittelstripperkolonne (11): 4,5 kW  
Die Summe von 41 kW entspricht 2,9 kW pro kg Säure

**Patentansprüche:**

- 1.. Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure und Schwersiedern durch Extraktion, mittels eines Lösungsmittels in einem Kreisverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß der Raffinatstrom mit einem Großteil des Wassers einer Lösungsmittelstripperkolonne (11) zur Auskreisung des Wassers zugeführt wird und der Extraktstrom in eine Lösungsmitteldestillationskolonne (8) geleitet wird, aus der in einem ersten Schritt über Kopf eine Mischung (A), bestehend aus Wasser und Lösungsmittel, über den Sumpf eine Mischung (B) bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Hochsiedern abgetrennt wird, die Mischung (B) nach Abtrennung der Ameisensäure in Kolonne (29) anschließend in einer Essigsäuredestillationskolonne in reine Essigsäure und Hochsieder aufgetrennt wird, und die Mischung (A) einem Phasentrenner zugeführt wird, wobei die wäßrige Phase mit Restanteilen an Lösungsmittel zur Lösungsmittelstripperkolonne (11), und die organische Phase zum Extraktor (7) zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) unter Normaldruck betrieben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) unter erhöhtem Druck zwischen  $1 \cdot 10^5$  und  $50 \cdot 10^5$  Pa betrieben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Extraktor ein- oder mehrstufig betrieben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösungsmittelkreislauf im Extraktor im Gegenstrom zur Rohsäure verläuft.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe umfassend Ether, Ester, Ketone und Alkohole eingesetzt werden.

5

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe umfassend Methyltertiärbutylether, Diisopropylether, Ethylbutylether, Ethylacetat und Isopropylacetat verwendet werden.

10

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel in einem Mischungsverhältnis zur Rohsäure (Volumen/Volumen) zwischen dem 0,5 und 20-fachen liegt.

15

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zwischengeschaltete Destillationskolonne (29) bei einem Druck von  $1 \cdot 10^5$  Pa bis  $50 \cdot 10^5$  Pa betrieben wird.

20

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsmitteldestillationskolonne (8) so betrieben wird, daß noch geringe Mengen an Wasser im Produktstrom verbleiben.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zwischengeschalteten Destillationskolonne (29) mit einem Seitenabzug ausgerüstet ist, aus dem ein Teilstrom wird.

30

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung (B), bestehend aus den Komponenten Essigsäure, Ameisensäure, Schwefelsiedern und Wasserresten in einer zwischengeschalteten Destillationskolonne (29) in ein ameisensäurefreies Sumpfprodukt, enthaltend Essigsäure und Schwefelsieder und in ein gemischtes Kopfprodukt enthaltend Ameisensäure, Wasser und geringe Mengen Essigsäure aufgetrennt wird, wobei das Sumpfprodukt aus Kolonne (29) in einer nachgeschalteten Essigsäuredestillationskolonne

35

(5) in reine Essigsäure und Schwefelsäure aufgetrennt wird und das Kopfprodukt aus Kolonne (29) einer Ameisensäurereindestillationskolonne (33) zugeführt wird, wobei in reine Ameisensäure als Kopfprodukt und ein gemischtes Sumpfprodukt enthaltend, Essigsäure, Ameisensäure und Wasser aufgetrennt wird, welches dem Extraktstrom zur Lösungsmitteldestillationskolonne (8) zurückgeführt wird.

10 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Ameisensäurereindestillationskolonne (33) bei einem um  $0,1 \cdot 10^5$  bis  $25 \cdot 10^5$  Pa niedrigeren Druck als die zwischengeschaltete Destillationskolonne (29) betrieben wird.

15 14. Verfahren nach Anspruch 14 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationswärme der Destillationskolonne (29) zur Beheizung der Ameisensäuredestillationskolonne (33) und/oder der Lösungsmitteldestillationskolonne (11) verwendet wird.

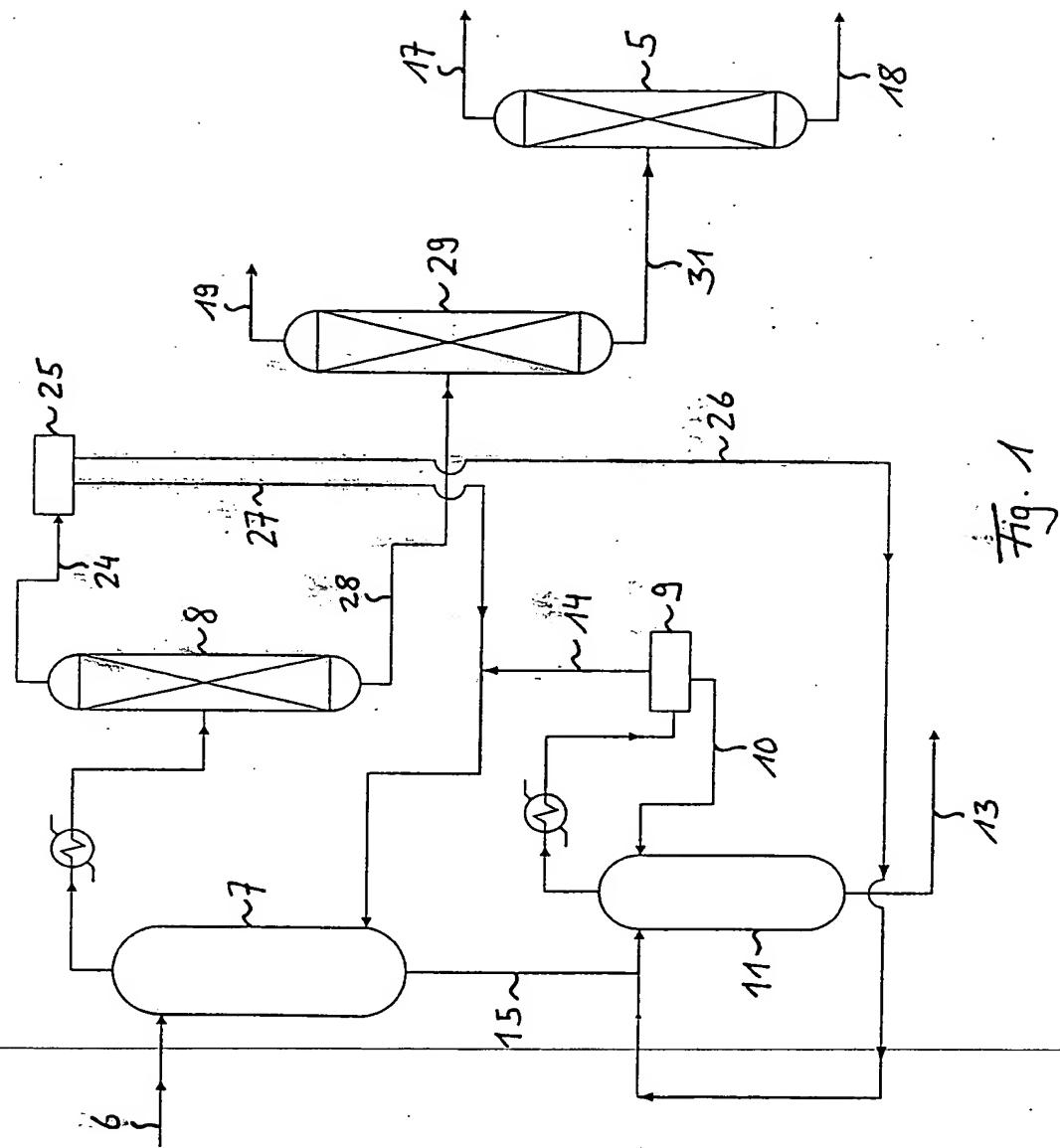
20 15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionswärme der vorgeschalteten Reaktion zur Beheizung einer oder mehrerer der Kolonnen umfassend, die Lösungsmitteldestillationskolonne (8), die Destillationskolonne (29), die Essigsäuredestillationskolonne (5) und die Ameisensäuredestillationskolonne (33), verwendet wird.

**Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure und Ameisensäure**

**Zusammenfassung**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure, Ameisensäure und Schwersiedern durch Extraktion, mittels eines Lösungsmittels in einem Kreisverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß der Raffinatstrom mit einem Großteil des Wassers einer Lösungsmittelstripperkolonne (11) zur Auskreisung des Wassers zugeführt wird und der Extraktstrom in eine Lösungsmitteldestillationskolonne (8) geleitet wird, aus der in einem ersten Schritt über Kopf eine Mischung (A), bestehend aus Wasser und Lösungsmittel, über den Sumpf eine Mischung (B) bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Hochsiedern abgetrennt wird, die Mischung (B) nach Abtrennung der Ameisensäure in Kolonne (29) anschließend in einer Essigsäuredestillationskolonne in reine Essigsäure und Hochsieder aufgetrennt wird, und die Mischung (A) einem Phasentrenner zugeführt wird, wobei die wäßrige Phase mit Restanteilen an Lösungsmittel der Lösungsmittelstripperkolonne (11), und die organische Phase dem Extraktor (7) zurückgeführt wird.



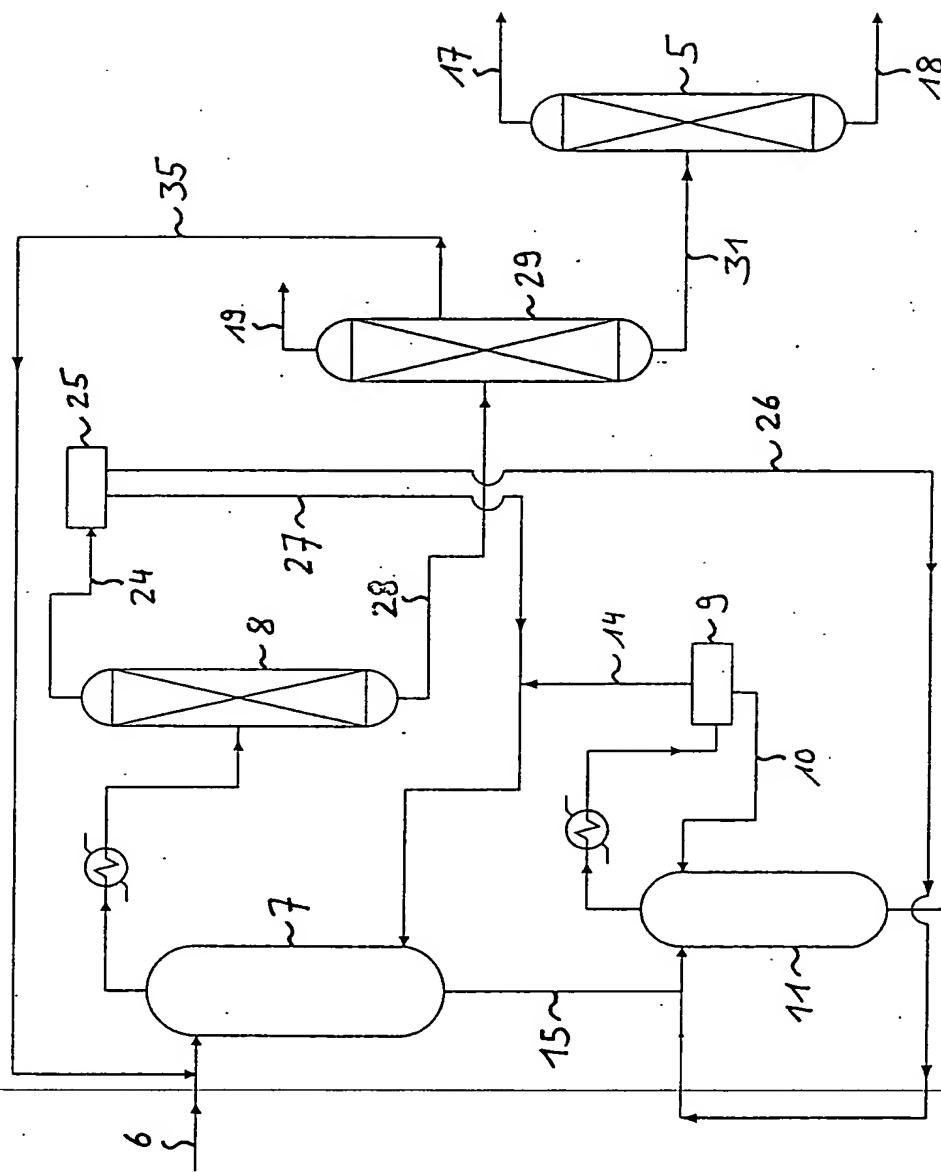


Fig. 2

